

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-128922
(P2003-128922A)

(43)公開日 平成15年5月8日(2003.5.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 L 83/05		C 0 8 L 83/05	4 J 0 0 2
	83/07	83/07	4 M 1 0 9
H 0 1 L 23/29		H 0 1 L 23/30	R
	23/31		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-322138(P2001-322138)

(22)出願日 平成13年10月19日(2001. 10. 19)

(71)出願人 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会
社

東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

(72)発明者 加藤 智子

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
コーニング・シリコン株式会社研究開発
本部内

(72)発明者 一色 実

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
コーニング・シリコン株式会社研究開発
本部内

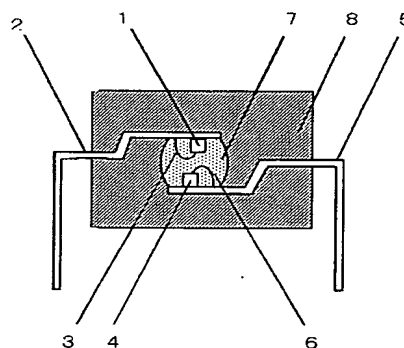
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性オルガノポリシロキサン組成物および半導体装置

(57)【要約】

【課題】 加熱による経時的な黄変が少なく、光透過率が高い硬化物を形成できる硬化性オルガノポリシロキサン組成物、および信頼性が優れる半導体装置を提供する。

【解決手段】 (A) ケイ素原子結合アルケニル基を一分子中に少なくとも2個有し、かつケイ素原子結合全有機基に対して40モル%以上のケイ素原子結合アリール基を有するオルガノポリシロキサン、(B) ケイ素原子結合水素原子を一分子中に少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン、および(C) 白金のオルガノシロキサンオリゴマー(このオリゴマーは一分子中のケイ素原子数が8個以下であり、ケイ素原子結合アルケニル基とケイ素原子結合アリール基を有する。) 錯体から少なくともなる硬化性オルガノポリシロキサン組成物、および該組成物の硬化物により半導体素子が被覆されている半導体装置。



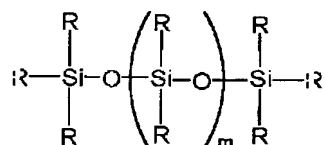
BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ケイ素原子に結合したアルケニル基を一分子中に少なくとも2個有し、かつケイ素原子に結合したアリール基を有するオルガノポリシロキサン、
 (B) ケイ素原子に結合した水素原子を一分子中に少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン、および
 (C) 白金のオルガノシロキサンオリゴマー錯体から少なくともなる硬化性オルガノポリシロキサン組成物であって、前記(A)成分中のケイ素原子に結合した全有機基に対するケイ素原子に結合したアリール基の含有率が40モル%以上であり、かつ、前記(C)成分中のオルガノシロキサンオリゴマーが、一分子中のケイ素原子数が8個以下であり、ケイ素原子に結合したアルケニル基とケイ素原子に結合したアリール基を有することを特徴とする硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項2】 (C)成分中のオルガノシロキサンオリゴマーが、一般式：

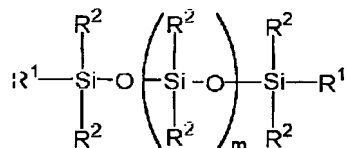
【化1】



{式中、Rは同じか、または異なる一価炭化水素基(但し、少なくとも1個のRはアルケニル基であり、かつ少なくとも1個のRはアリール基である。)であり、mは0～6の整数である。}で示されることを特徴とする、請求項1記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項3】 (C)成分中のオルガノシロキサンオリゴマーが、一般式：

【化2】



{式中、R¹はアルケニル基であり、R²は同じか、または異なる一価炭化水素基(但し、少なくとも1個のR²はアリール基である。)であり、mは0～6の整数である。}で示されることを特徴とする、請求項1記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項4】 (C)成分中のオルガノシロキサンオリゴマーが1, 3-ジメチル-1, 3-ジフェニル-1, 3-ジビニルジシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれか1項記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物により半導体素子が被覆されていることを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化性オルガノポリシロキサン組成物および半導体装置に関し、詳しくは、加熱による経時的な黄変が少なく、光透過率が高い硬化物を形成することができる硬化性オルガノポリシロキサン組成物、および該組成物の硬化物により半導体素子が被覆されている、信頼性が優れる半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、フォトカプラー、発光ダイオード、固体撮像素子等の光学用半導体装置における半導体素子の保護コーティング剤として使用されている。このような半導体素子の保護コーティング剤は、前記素子が発光したり、あるいは受光したりするため、光を吸収したり、散乱したりしないことが要求されている。

【0003】しかし、ケイ素原子に結合したアルケニル基を一分子中に少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン、ケイ素原子に結合した水素原子を一分子中に少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン、および白金錯体から少なくともなる硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物が長時間加熱された場合には、経時的に黄変したりして、硬化物の光透過率が低下するという問題があった。特に、このような硬化物により半導体素子が被覆された半導体装置は、信頼性が低下するという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記の課題について鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、加熱による経時的な黄変が少なく、光透過率が高い硬化物を形成することができる硬化性オルガノポリシロキサン組成物、および該組成物の硬化物により半導体素子が被覆されている、信頼性が優れる半導体装置を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、(A)ケイ素原子に結合したアルケニル基を一分子中に少なくとも2個有し、かつケイ素原子に結合したアリール基を有するオルガノポリシロキサン、(B)ケイ素原子に結合した水素原子を一分子中に少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン、および(C)白金のオルガノシロキサンオリゴマー錯体から少なくともなる硬化性オルガノポリシロキサン組成物であって、前記(A)成分中のケイ素原子に結合した全有機基に対するケイ素原子に結合したアリール基の含有率が40モル%以上であり、かつ、前記(C)成分中のオルガノシロキサンオリゴマーが、一分子中のケイ素原子数が8個以下であり、ケイ素原子に結合したアルケニル基とケイ素原子に結合したアリール基を有すること

を特徴とする。また、本発明の半導体装置は、上記の硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物により半導体素子が被覆されていることを特徴とする。

【0006】

【発明の実施の形態】はじめに、本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物を詳細に説明する。(A)成分は本組成物の主成分であり、ケイ素原子に結合したアルケニル基を一分子中に少なくとも2個有し、かつケイ素原子に結合したアリール基を有するオルガノポリシロキサンである。このアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペテニル基、ヘキセニル基が例示される。また、アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基が例示される。また、アルケニル基とアリール基以外のケイ素原子に結合した有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基が例示される。本組成物では、光の屈折、反射、散乱等による減衰が小さいことから、(A)成分中のケイ素原子に結合した全有機基に対するケイ素原子に結合したアリール基の含有率が40モル%以上であり、好ましくは45モル%以上であることを特徴とする。また、(A)成分の分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、環状、網状が例示される。このような(A)成分の粘度は限定されないが、25℃において10~1000000 mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、100~50000 mPa・sの範囲内であることが好ましい。これは、上記範囲の下限未満であると、本組成物を硬化して得られる硬化物の機械的強度が低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、本組成物の取扱作業性が低下する傾向があるからである。

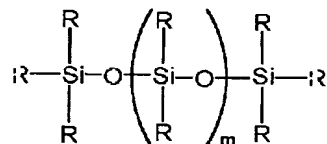
【0007】(B)成分は本組成物の硬化剤であり、一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンである。(B)成分中のケイ素原子に結合した有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基が例示される。また、(B)成分の分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、網状が例示される。このような(B)成分の粘度は限定されないが、25℃において0.1~100000000 mPa・sの範囲内であることが好ましい。

【0008】本組成物において、(B)成分の含有量は限定されず、本組成物を硬化するに十分な量であればよく、例えば、本組成物の構成成分である上記(A)成分のオルガノポリシロキサンやその他任意の成分として含有する有機ケイ素化合物中のケイ素原子に結合したアルケニル基の合計1個に対して、本成分中のケイ素原子に結合した水素原子が0.1~10個となる範囲内の量であることが好ましく、さらには、0.1~5個となる範囲内の量であることが好ましく、特に、0.5~5個となる範囲内の量であることが好ましい。これは、

(B)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、本組成物が十分に硬化しなくなる傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、本組成物を硬化して得られる硬化物の物理的強度が低下する傾向があるからである。

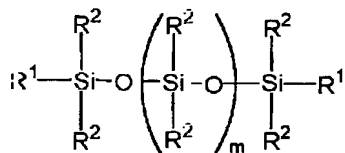
【0009】(C)成分は本組成物の硬化を促進するための触媒であり、白金に対して一分子中のケイ素原子数が8個以下であり、ケイ素原子に結合したアルケニル基とケイ素原子に結合したアリール基を有するオルガノシロキサンオリゴマーが配位した白金錯体である。このような(C)成分中のオルガノシロキサンオリゴマーとしては、一般式：

【化3】



で示されるオルガノシロキサンオリゴマーが好ましい。上式中、Rは同じか、または異なる一価炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘプテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、但し、少なくとも1個のRは上記のアルケニル基であり、かつ少なくとも1個のRは上記のアリール基である。また、上式中のmは0~6の整数である。特に、このオルガノシロキサンオリゴマーは分子鎖末端にアルケニル基を有するものが好ましい。このようなオルガノシロキサンオリゴマーは、一般式：

【化4】



で示される。上式中、 R^1 はアルケニル基であり、前記と同様の基が例示される。また、上式中の R^2 は同じか、または異なる一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示され、但し、少なくとも1個の R^2 は前記と同様のアリール基である。また、上式中の m は0～6の整数である。このようなオルガノシロキサンオリゴマーとしては、1, 3-ジメチル-1, 3-ジフェニル-1, 3-ジビニルジシロキサンであることが好ましい。

【0010】この(C)成分は白金とそれに配位したオルガノシロキサンオリゴマーを主成分とするが、その他、白金に配位していない上記のオルガノシロキサンオリゴマーおよび/またはオルガノポリシロキサンを含有してもよい。このオルガノシロキサンオリゴマーとしては、上記と同様のオルガノシロキサンオリゴマーであってもよく、また、分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖されたジメチルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたジメチルシロキサンオリゴマー等であってもよい。また、このオルガノポリシロキサンとしては、上記(A)成分と同様のオルガノポリシロキサンであってもよく、また、分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー等であってもよい。さらに、このような(C)成分は、塩素含有量の少ないものが好ましく、具体的には、白金1モルに対して塩素が1モル以下であるものが好ましく、特に、0.01モル以下であるものが好ましい。

【0011】本組成物において、(C)成分の含有量は限定されず、本組成物の硬化反応を促進するに十分な量であればよく、例えば、本組成物に対して、本成分中の白金が重量単位で0.01～1000ppmとなる範囲内の量であることが好ましい。これは、(C)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、本組成物が十分に硬化しなくなる傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えても硬化反応は著しく促進されるものではなく、不経済となるからである。

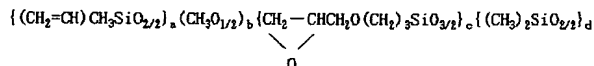
【0012】本組成物には、その他任意の成分として、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、フェニルブチノール等のアルキンアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3, 5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；1, 3, 5, 7-テトラメチル-

1, 3, 5, 7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン、ベンゾトリアゾール等の反応抑制剤を含有してもよい。この反応抑制剤の含有量は限定されないが、(A)成分100重量部に対して0.0001～5重量部の範囲内であることが好ましい。

【0013】また、本組成物には、その接着性を向上させるための接着付与剤を含有していてもよい。この接着付与剤としては、ケイ素原子に結合したアルコキシ基を一分子中に少なくとも1個有する有機ケイ素化合物であることが好ましい。このアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基が例示され、特に、メトキシ基であることが好ましい。また、この有機ケイ素化合物のケイ素原子に結合するアルコキシ基以外の基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラール基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基；3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基等のグリシドキシアルキル基；2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基等のエポキシシクロヘキシルアルキル基；4-オキシラニルブチル基、8-オキシラニルオクチル基等のオキシラニルアルキル基等のエポキシ基含有一価有機基；3-メタクリロキシプロピル基等のアクリル基含有一価有機基；水素原子が例示される。この有機ケイ素化合物は(A)成分または(B)成分と反応し得る基を有することが好ましく、具体的には、ケイ素原子に結合したアルケニル基またはケイ素原子に結合した水素原子を有することが好ましい。また、各種の基材に対して良好な接着性を付与できることから、この有機ケイ素化合物は一分子中に少なくとも1個のエポキシ基含有一価有機基を有するものであることが好ましい。このような有機ケイ素化合物としては、シラン化合物、シロキサン化合物が例示される。このシロキサン化合物の分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、環状、網状が例示され、特に、直鎖状、分枝鎖状、網状であることが好ましい。このような有機ケイ素化合物としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン化合物；一分子中にケイ素原子結合アルケニル基もしくはケイ素原子結合水素原子、およびケイ素原子結合アルコキシ基をそ

れぞれ少なくとも1個ずつ有するシロキサン化合物、ケイ素原子結合アルコキシ基を少なくとも1個有するシラン化合物またはシロキサン化合物と一分子中にケイ素原子結合ヒドロキシ基とケイ素原子結合アルケニル基をそれぞれ少なくとも1個ずつ有するシロキサン化合物との混合物、式：

【化5】



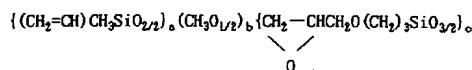
(式中、a、b、c、およびdは正数である。)で示されるシロキサン化合物が例示される。この接着付与剤は低粘度液状であることが好ましく、その粘度は限定されないが、25℃において1～500mPa・sの範囲内であることが好ましい。また、上記組成物において、この接着付与剤の含有量は限定されないが、(A)成分100重量部に対して0.01～10重量部の範囲内であることが好ましい。

【0014】また、本組成物には、本発明の目的を損なわない限り、その他任意の成分として、シリカ、アルミナ等の無機質充填剤；ポリメタクリレート樹脂等の有機樹脂微粉末；その他、染料、顔料、難燃性付与剤、溶剤等を含有してもよい。

【0015】本組成物は、可視光(400nm～700nm)における屈折率(25℃)が1.5以上であり、かつ、光透過率(25℃)が80%以上であることが好ましい。これは、屈折率が1.5未満であったり、光透過率が80%未満である組成物によると、この組成物の硬化物により被覆された半導体素子を有する半導体装置に十分な信頼性を付与することができなくなるおそれがあるからである。この屈折率は、例えば、アッペ式屈折率計により測定することができる。この際、アッペ式屈折率計における光源の波長を変えることにより任意の波長における屈折率を測定することができる。また、この光透過率は、例えば、光路長1.0mmの硬化性オルガノポリシロキサン組成物を分光光度計により測定することにより求めることができる。

【0016】また、本組成物は、200～250nmの波長における紫外線透過率(25℃)が10%以下であることが好ましい。これは、本組成物により半導体素子を被覆してなる半導体装置が、200～250nmの短波長の紫外線を受けた場合に、その半導体装置を構成する材料の劣化を防止することができなくなるおそれがあるからである。この紫外線透過率は、例えば、光路長1.0mmの硬化性オルガノポリシロキサン組成物を分光光度計により測定することにより求めることができる。

【0017】本組成物は室温もしくは加熱により硬化が進行するが、迅速に硬化させるためには加熱することが好ましい。この加熱温度としては、50～200℃の範



(式中、a、b、およびcは正数である。)で示されるシロキサン化合物、式：

【化6】

囲内であることが好ましい。このようにして本組成物を硬化して得られる硬化物はレジン状、ゲル状、ゴム状であり、特に、ゲル状、ゴム状であることが好ましい。このような本組成物は、電気・電子用の接着剤、ポッティング剤、保護コーティング剤、アンダーフィル剤として使用することができ、特に、硬化後の経時的な黄変が少ないので、光学用途の半導体素子の接着剤、ポッティング剤、保護コーティング剤、アンダーフィル剤として好適である。

【0018】続いて、本発明の半導体装置について詳細に説明する。本装置は、上記の硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物により半導体素子が被覆されていることを特徴とする。この半導体素子としては、ダイオード、トランジスタ、サイリスタ、固体撮像素子、モノリシックIC、さらにはハイブリッドIC中の半導体素子が例示される。また、このような半導体装置としては、ダイオード、発光ダイオード(LED)、トランジスタ、サイリスタ、フォトカプラー、CCD、モノリシックIC、ハイブリッドIC、LSI、VLSIが例示される。

【0019】本装置の一例であるフォトカプラーの断面図を図1に示した。また、本装置の一例である単体のLEDの断面図を図2に示した。図1で示されるフォトカプラーは、化合物半導体からなる半導体素子1がリードフレーム2上にダイボンドされ、さらにボンディングワイヤ3によりワイヤボンドされている。また、この半導体素子1と対向するように受光用の半導体素子4がリードフレーム5上にダイボンディングされ、さらにボンディングワイヤ6によりワイヤボンディングされている。これらの半導体素子の間は、硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物7により充填されている。さらに、この硬化物7により被覆された半導体素子は封止樹脂8により樹脂封止されている。

【0020】図1で示されるフォトカプラーを製造する方法としては、半導体素子1をリードフレーム2にダイボンドし、次いで、この半導体素子1と別のリードフレーム2を金製のボンディングワイヤ3によりワイヤボンドする。同様に、この半導体素子1と対向する位置に受光用の半導体素子4をリードフレーム5上にダイボンドし、次いで、この半導体素子4と別のリードフレーム5

を金製のボンディングワイヤ6によりワイヤボンダする。続いて、これらの半導体素子の間に上記の硬化性オルガノポリシロキサン組成物を充填した後、50～200℃に加熱することにより硬化させる。その後、硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物7により被覆された半導体素子を白色のエポキシ樹脂8により樹脂封止する。

【0021】一方、図2で示されるLEDは、半導体素子9がリードフレーム10上にダイボンダされ、この半導体素子9とリードフレーム11とがボンディングワイヤ12によりワイヤボンディングされている。この半導体素子9は硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物13により被覆されている。さらに、この硬化物13により被覆された半導体素子9は透明な封止樹脂14により樹脂封止されている。

【0022】図2で示されるLEDを製造する方法としては、半導体素子9をリードフレーム10にダイボンダし、この半導体素子9とリードフレーム11とを金製のボンディングワイヤ12によりワイヤボンダする。次いで、半導体素子9に硬化性オルガノポリシロキサン組成物を塗布した後、50～200℃に加熱することにより硬化させる。その後、硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物13により被覆された半導体素子9を透明なエポキシ樹脂14により樹脂封止する。

【0023】

【実施例】本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物および半導体装置を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中の粘度は25℃において測定した値である。硬化性オルガノポリシロキサン組成物およびその硬化物の屈折率と光透過率を次のようにして測定した。また、半導体装置の信頼性を次のようにして評価した。

【0024】〔硬化性オルガノポリシロキサン組成物およびその硬化物の屈折率の測定方法〕硬化性オルガノポリシロキサン組成物の25℃における屈折率をアッペ式屈折率計を用いて測定した。なお、測定に用いた光源として、可視光(400nm～700nm)の範囲で任意に光源の波長を設定できる分光光源装置を用いて、波長589nmにおける屈折率を測定した。同様に、この硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物の25℃における屈折率を測定した。この硬化物として、硬化性オルガノポリシロキサン組成物を150℃の熱風循環式オーブンで1時間加熱することにより硬化したものを、さらに150℃の熱風循環式オーブンで100時間処理したものをを用いた。

【0025】〔硬化性オルガノポリシロキサン組成物および硬化物の光透過率の測定方法〕硬化性オルガノポリシロキサン組成物(光路長1.0mm)の25℃における光透過率を可視光(波長200nm～700nm)の範囲において任意の波長で測定できる自記分光光度計を用いて測定した。なお、表1中には波長570nmにお

ける光透過率を記載した。同様に、この硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物(光路長1.0mm)の25℃における光透過率を測定した。この硬化物として、硬化性オルガノポリシロキサン組成物を150℃の熱風循環式オーブンで1時間加熱することにより硬化したものを、さらに150℃の熱風循環式オーブンで100時間加熱処理したものをを用いた。

【0026】〔硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物の紫外線透過率の測定方法〕硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物(光路長1.0mm)の25℃における紫外線(230nm)の透過率を分光光度計により測定した。この硬化物としては、硬化性オルガノポリシロキサン組成物を150℃の熱風循環式オーブンで1時間加熱して硬化したものをを用いた。

【0027】〔半導体装置の信頼性の評価方法(その1)〕図1で示したフォトキャパを次のようにして作成した。すなわち、Ga-Al-As化合物系の半導体素子1をリードフレーム2に導電性ペーストによりダイボンダし、次いで、この半導体素子1と別のリードフレーム2を金製のボンディングワイヤ3によりワイヤボンダした。この半導体素子1と対向する位置に受光用の半導体素子4をリードフレーム5上に導電性ペーストを用いてダイボンダし、次いで、この半導体素子4と別のリードフレーム5を金製のボンディングワイヤ6によりワイヤボンダした。これらの半導体素子の間を硬化性オルガノポリシロキサン組成物により充填した後、150℃の熱風循環式オーブンで1時間加熱して硬化した。次に、硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物7により被覆されたこれらの半導体素子を白色のエポキシ樹脂8で樹脂封止した。このようにして10個のフォトキャパを作成した。

【0028】これらのフォトキャパの発光出力について、150℃の熱風循環式オーブン中で100時間加熱処理する前後で測定し、加熱処理前の発光出力を100とした時の加熱処理後の発光出力の相対値の平均値で示した。

【0029】〔半導体装置の信頼性の評価方法(その2)〕図2で示したLEDを次のようにして作成した。すなわち、GaN系化合物半導体素子9をリードフレーム10に導電性ペーストによりダイボンダした後、次いで、この半導体素子9をリードフレーム11と金製のボンディングワイヤ12によりワイヤボンダした。次いで、半導体素子9を硬化性オルガノポリシロキサン組成物をコーティングした後、150℃の熱風循環式オーブンで1時間加熱することにより硬化した。この硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物13により被覆した半導体素子9を透明なエポキシ樹脂14により樹脂封止した。このようにして10個のLEDを作成した。

【0030】これらのLEDの発光出力について、150℃の熱風循環式オーブン中で100時間加熱処理する

前後で測定し、加熱処理前の発光出力を100とした時の加熱処理後の発光出力の相対値の平均値で示した。

【0031】[参考例1] 400gの1, 3-ジメチル-1, 3-ジフェニル-1, 3-ジビニルジシロキサンを50℃に加熱した状態で55gの塩化白金酸水溶液（白金含有量=13重量%）を滴下した後、70℃で1時間攪拌した。その後、室温まで冷却して、55gの炭酸水素ナトリウム、および9gの塩化カルシウムを添加した。攪拌後、生成した塩をろ過により除去して、白金の1, 3-ジメチル-1, 3-ジフェニル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体の1, 3-ジメチル-1, 3-ジフェニル-1, 3-ジビニルジシロキサン溶液からなる白金錯体（I）を調製した。

【0032】[参考例2] 参考例1において、1, 3-ジメチル-1, 3-ジフェニル-1, 3-ジビニルジシロキサンの代わりに1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサンを用いた以外は参考例1と同様にして、白金の1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン溶液からなる白金錯体（II）を調製した。

【0033】[実施例1]（A）成分として、粘度が12000mPa・sである分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ封鎖のメチルフェニルポリシロキサン（ケイ素原子に結合したビニル基の含有量=0.20重量%、全ケイ素原子結合有機基に対するケイ素原子結合フェニル基の比率が49モル%である。）100重量部、

（B）成分として、粘度が1.5mPa・sである分子鎖両末端トリメチルシロキシ封鎖メチル水素ポリシロキサン（ケイ素原子に結合した水素原子の含有量=1.0重量%）2.5重量部（本組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基1個に対して、本成分中のケイ素原子に結合した水素原子が3.0個となる量である。）、（C）成分として、参考例1に調製した白金錯体（I）（本組成物中において、この錯体中の白金金属が重量単位で2.5ppmとなる量）、および反応抑制剤として、3-フェニル-1-ブチン-3-オール0.05重量部を均一に混合して、粘度が10000mPa・sである硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。

【0034】この硬化性オルガノポリシロキサン組成物およびその硬化物の屈折率と光透過率を測定した。これらの結果を表1に示した。また、この硬化性オルガノポリシロキサン組成物を用いてフォトカプラーおよびLEDを作成した。これらの半導体装置の信頼性の評価結果を表1に示した。

【0035】[比較例1] 実施例1において、（A）成分として、粘度が12000mPa・sである分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ封鎖のメチルフェニルポリシロキサン（ケイ素原子に結合したビニル基の含有量=0.20重量%、全ケイ素原子結合有機基に対するケイ素原子結合フェニル基の比率が49モル%である。）

の代わりに、粘度が12000mPa・sである分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ封鎖のジメチルポリシロキサン（ケイ素原子に結合したビニル基の含有量=0.10重量%、全ケイ素原子結合有機基に対するケイ素原子結合フェニル基の比率が0モル%である。）を用いた以外は実施例1と同様にして、粘度が9800mPa・sである硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。

【0036】この硬化性オルガノポリシロキサン組成物およびその硬化物の屈折率と光透過率を測定した。これらの結果を表1に示した。また、この硬化性オルガノポリシロキサン組成物を用いてフォトカプラーおよびLEDを作成した。これらの半導体装置の信頼性の評価結果を表1に示した。

【0037】[比較例2] 実施例1において、（C）成分として、参考例1で調製した白金錯体（I）の代わりに、参考例2で調製した白金錯体（II）を用いた以外は実施例1と同様にして、粘度が10000mPa・sである硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。この硬化性オルガノポリシロキサン組成物およびその硬化物の屈折率と光透過率を測定した。これらの結果を表1に示した。また、この硬化性オルガノポリシロキサン組成物を用いてフォトカプラーおよびLEDを作成した。これらの半導体装置の信頼性の評価結果を表1に示した。

【0038】[比較例3] 比較例2において、（B）成分として、粘度が1.5mPa・sである分子鎖両末端トリメチルシロキシ封鎖メチル水素ポリシロキサン（ケイ素原子に結合した水素原子の含有量=1.0重量%）の代わりに、粘度が20mPa・sである分子鎖両末端トリメチルシロキシ封鎖ジメチルシロキサン・メチル水素シロキサンコポリマー（ケイ素原子に結合した水素原子の含有量=1.0重量%）を使用した以外は比較例2と同様にして、粘度が10500mPa・sである硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。

【0039】この硬化性オルガノポリシロキサン組成物およびその硬化物の屈折率と光透過率を測定した。これらの結果を表1に示した。また、この硬化性オルガノポリシロキサン組成物を用いてフォトカプラーおよびLEDを作成した。これらの半導体装置の信頼性の評価結果を表1に示した。

【0040】[実施例2]（A）成分として、粘度が600mPa・sである分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ封鎖のジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサンコポリマー（ケイ素原子に結合したビニル基の含有量=0.25重量%、全ケイ素原子結合有機基に対するケイ素原子結合フェニル基の比率が47.5モル%である。）100重量部、（B）成分として粘度が1.5mPa・sである分子鎖両末端トリメチルシロキシ封鎖メチル水素ポリシロキサン（ケイ素原子に結合した水素

原子の含有量=1.0重量%)2.5重量部(本組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基1個に対して、本成分中のケイ素原子に結合した水素原子が2.4個となる量である。)、(C)成分として、参考例1で調製した白金錯体(I)(本組成物中において、この錯体中の白金金属が重量単位で2.5ppmとなる量)、および反応抑制剤として、3-フェニル-1-ブチン-3-オール0.05重量部を均一に混合して、粘度が530 mPa・sである硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。

を調製した。

【0041】この硬化性オルガノポリシロキサン組成物およびその硬化物の屈折率と光透過率を測定した。これらの結果を表1に示した。また、この硬化性オルガノポリシロキサン組成物を用いてフォトカプラーおよびLEDを作成した。これらの半導体装置の信頼性の評価結果を表1に示した。

【0042】

【表1】

項 目 \ 区 分	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
硬化性オルガノポリシロキサン組成物					
屈 折 率	1.54	1.53	1.41	1.54	1.54
光透過率(%)	100	100	100	100	76
硬化物					
屈 折 率	1.54	1.53	1.41	1.54	1.54
光透過率(%)	100	100	97	92	69
紫外線透過率(%)	0	0	21	0	0
半導体装置の信頼性					
評価(その1)					
発光出力相対値(%)	100	100	99	98	95
評価(その2)					
発光出力相対値(%)	100	100	98	97	93

【0043】

【発明の効果】本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、加熱による経時的な黄変が少なく、光透過率が高い硬化物を形成することができるという特徴がある。また、本発明の半導体装置は、このような組成物の硬化物により半導体素子を被覆しているため、信頼性が優れるという特徴がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の半導体装置の一例であるフォトカプラーの断面図である。

【図2】 本発明の半導体装置の一例であるLEDの断面図である。

【符号の説明】

1 半導体素子

2 リードフレーム

3 ボンディングワイヤ

4 半導体素子

5 リードフレーム

6 ボンディングワイヤ

7 硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物

8 封止樹脂

9 半導体素子

10 リードフレーム

11 リードフレーム

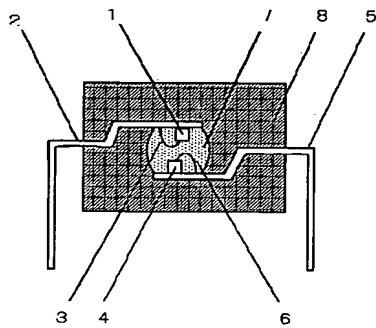
12 ボンディングワイヤ

13 硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物

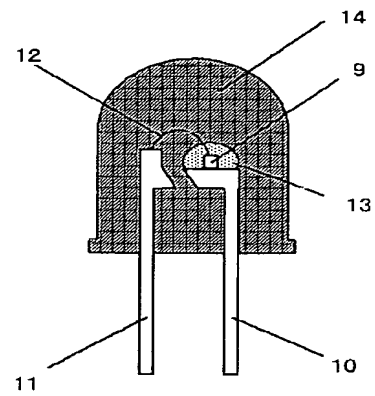
14 透明封止樹脂

BEST AVAILABLE COPY

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CP04W CP13X CP13Y CP14X
CP14Y GH01 GJ01 GQ05
4M109 AA01 EA20 EC11 EC13

THIS PAGE BLANK (USPTO)